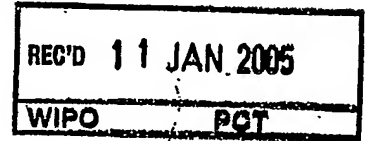


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/12054

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 51 756.1

Anmeldetag: 6. November 2003

Anmelder/Inhaber: DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart/DE

Bezeichnung: Brennstoffzellensystem für den mobilen Einsatz mit
einem Absorptionsspeicher

IPC: H 01 M 8/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brosig

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

DaimlerChrysler AG

Dr. Fischer

03.11.2003

Brennstoffzellensystem für den mobilen Einsatz
mit einem Adsorptionsspeicher

Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem für den mobilen Einsatz gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Betreiben eines derartigen Brennstoffzellensystems.

Das Speicherprinzip von Sorptions- bzw. Adsorptionsspeichern beruht auf der Eigenschaft einiger hochporöser Materialien wie beispielsweise Silikagel, Wasserdampf anzuziehen und unter Wärmeabgabe an die Oberfläche des Materials zu binden. Diese Anlagerung von Wasser wird als Adsorption bezeichnet. Derartige Adsorptionsspeicher werden häufig als Trocknungsmittel in Verpackungen eingesetzt. Umgekehrt wird bei Erwärmung des Materials das gebundene Wasser in Form von Wasserdampf wieder freigesetzt bzw. desorbiert, während gleichzeitig der Speicher mit Wärmeenergie geladen wird. Dieser Prozess kann beliebig oft wiederholt werden. Adsorptionsspeicher können Wärmeenergie in hoher Dichte speichern.

Adsorptionsspeicher werden in der stationären Heizungstechnik verwendet, wo sie insbesondere für die energetische Verbesserung von solarthermischen Anlagen und Fernwärmeanlagen einge-

setzt werden, indem sie für einen Ausgleich der Wärmeenergie bei zeitlichen Schwankungen sorgen.

Für mobile Anwendungen werden insbesondere zur Unterstützung eines so genannten Kaltstarts üblicherweise Heizungen eingesetzt, die auf thermoisolierten Heißwasserspeichern (so genannte sensible Wärmespeicherung), auf Speichern, welche den Phasenwechsel eines Stoffes ausnutzen (so genannte Latentwärmespeicherung) oder auf mobilen Feuerungsanlagen bzw. elektrischen Heizungen (Standheizung) basieren. Die Offenlegungsschrift WO 02/054520 A1 betrifft beispielsweise die Verwendung eines Latentwärmespeichers bei einer mobilen Brennstoffzellenanlage.

Adsorptionsspeicher haben ebenfalls den Weg in den mobilen Anwendungsbereich gefunden. So ist aus der Offenlegungsschrift DE 43 10 836 A1 bekannt, Adsorptionsspeicher in verbrennungsmotorisch angetriebenen Kraftfahrzeugen vorzusehen, wobei die von dem Adsorptionsspeicher gespeicherte Wärmemenge dazu genutzt werden kann, den Fahrzeuginnenraum oder auch eine das Fahrzeug antreibende Brennkraftmaschine vor einem Start zu erwärmen.

In der Patentanmeldung JP 10-144333 wird ein Adsorptionsspeicher zum Aufwärmen einer Brennstoffzelleneinheit eines Kraftfahrzeugs eingesetzt. Dem Adsorptionsspeicher ist ein Kondensator/Verdampfer zugeordnet, in dem Wasser zum Entladen des Adsorptionsspeichers zur Verfügung steht. Hat die Brennstoffzelleneinheit eine entsprechende Betriebstemperatur erreicht, so fungiert der Adsorptionsspeicher zusammen mit dem Kondensator und zwei diesen nachgeschalteten Wärmetauschern als Kühlung für die Brennstoffzelleneinheit, wobei einer der Wärmetauscher die Wärme der Brennstoffzelleneinheit an die Umgebungsluft abgibt. Das beschriebene System ist bezüglich des

Wasserhaushalts ein geschlossenes System, bei dem kein Austausch von Wasser mit der Umwelt erfolgt. In dem Kondensator steht permanent Wasser zum Entladen des Adsorptionsspeichers zur Verfügung. Aus diesem Grunde ist ein Start mit dem beschriebenen System nur bei Temperaturen oberhalb des Gefrierpunkts möglich.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Brennstoffzellensystem zu schaffen, welches einfach aufgebaut ist, wenig Bauraum bedarf und einen schnellen Kaltstart insbesondere bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts ermöglicht. Es ist weiterhin Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Betreiben eines derartigen Brennstoffzellensystems zu schaffen.

Die Aufgabe wird durch ein Brennstoffzellensystem mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und ein Verfahren zum Betreiben eines solchen Brennstoffzellensystems mit den Merkmalen des Anspruchs 4 gelöst.

Das erfindungsgemäße Brennstoffzellensystem umfasst eine Brennstoffzelleneinheit zur Erzeugung elektrischer Energie und einen dieser Brennstoffzelleneinheit zugeordneten Adsorptionsspeicher zur Abgabe von Wärme. Der Adsorptionsspeicher steht mit einem Wärmetauscher in thermischer Wirkverbindung, der in einem der Brennstoffzelleneinheit zugeordneten Kühlkreislauf stromab der Brennstoffzelleneinheit angeordnet ist. Insbesondere können dem Adsorptionsspeicher über eine Leitung Brennstoffzellenabfallprodukte, d. h. Brennstoffzellenabgas bzw. Wasser in Form von Wasserdampf, zugeführt werden.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird beim Starten des Brennstoffzellensystems das Kühlmittel des Kühlkreislaufes über den Wärmetauscher mittels der in dem Adsorptionsspeicher gespeicherten Wärme erhitzt, wobei gleichzeitig dem Adsorpti-

onsspeicher Brennstoffzellenabgasprodukte, das heißt Wasser bzw. Wasserdampf, als Energieaustauschmedium zugeführt werden. Hierbei wird der Adsorptionsspeicher gekühlt. Ist der Kaltstart abgeschlossen und hat die Brennstoffzelleneinheit eine Temperatur erreicht, bei der keine weitere Erwärmung benötigt wird - befindet sich die Brennstoffzelleneinheit also im normalen Betrieb -, so wird dem Adsorptionsspeicher über den Wärmetauscher zur Aufladung wieder Wärme zugeführt und auf diese Weise das gespeicherte Wasser freigesetzt. Zum Aufladen des Adsorptionsspeichers wird vorzugsweise die Abwärme der Brennstoffzelleneinheit beim Betrieb des Brennstoffzellensystems bzw. eines Brennstoffzellenfahrzeugs genutzt.

Durch die Verwendung eines Adsorptionsspeichers steht ein Wärmespeicher mit hoher Energiedichte und wärmeverlustfreier Speicherung zur Verfügung, der vorteilhafterweise keine zusätzlichen Komponenten, die ebenfalls Energieverbraucher darstellen würden, benötigt, wie dies beispielsweise bei einer Elektroheizung, einem katalytischen Brenner, Standheizungen etc. der Fall wäre. Die Brennstoffzelleneinheit und gegebenenfalls weitere Komponenten des Brennstoffzellensystems können beim Kaltstart zuverlässig und ökonomisch erwärmt werden, da zur Ladung des Adsorptionsspeichers die Abwärme des Brennstoffzellensystems genutzt wird. Auf diese Weise bleibt die hohe Leistungsfähigkeit des Kühlmittels erhalten. Die Dauer der Wärmespeicherung ist zeitlich unbegrenzt und unabhängig von der Umgebungstemperatur.

Durch die im Vergleich zu anderen Wärmespeichern erhöhte Energiedichte des Adsorptionsspeichers, die etwa das 2,5- bis 5-fache beträgt, können Volumen und Gewicht beim Wärmespeicher bzw. den Wärmespeicherkomponenten eingespart werden. Weiteres Einsparpotenzial bzgl. Volumen und Gewicht ergibt sich durch die dem Adsorptionsspeicher inhärente verlustfreie

thermochemische Wärmespeicherung. Der Adsorptionsspeicher kommt also mit einem geringeren Bauraum aus. Die für den Adsorptionsspeicher verwendeten Speichermaterialien bzw. -medien, die vorzugsweise Metallhydride, Silikagele und/oder Zeolithe umfassen, sind weder korrosiv, kontaminierend noch umweltgefährdend.

Bei dem erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystem handelt es sich - auch in bezug auf den Wasserhaushalt - um ein offenes System, bei dem sowohl ein Energie- als auch ein Massenaustausch mit der Umwelt erfolgt. Insbesondere erfolgt ein Austausch von Wasser in der Form vom Wasserdampf mit der Umwelt. Es nicht erforderlich Wasser für das Entladen des Adsorptionsspeichers in einem zusätzlichen Reservoir zur Verfügung zu stellen. Dadurch wird vorteilhafterweise ein Einfrieren des Brennstoffzellensystems bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt verhindert und ein Start des Systems kann auch bei Temperaturen erfolgen, die unter dem Gefrierpunkt liegen.

Die erfindungsgemäße Lösung kann selbstverständlich auch bei konventionellen, verbrennungsmotorischen Fahrzeugantriebsarten zur Kaltstartunterstützung eingesetzt werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen und den anhand der Zeichnung nachfolgend dargestellten Ausführungsbeispielen. Dabei zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems bei der Adsorptionsspeicherentladung bzw. beim Start und

Fig. 2 eine schematische Darstellung des Brennstoffzellensystems aus der Figur 1 bei der Adsorptionsspeicherbeladung.

In den Figuren sollen gleiche Bezugszeichen funktionell bzw. strukturell gleiche Komponenten kennzeichnen. Fluss- bzw. Strömungsrichtungen sind durch Pfeile symbolisiert.

Die Figur 1 zeigt schematisch ein erfindungsgemäßes Brennstoffzellensystem beim Start, insbesondere beim Kaltstart. Das Brennstoffzellensystem umfasst eine Brennstoffzelleneinheit bzw. ein Brennstoffzellenmodul 1. Die Brennstoffzelleneinheit umfasst mehrere, nicht dargestellte Brennstoffzellen, die in Form eines so genannten Stacks miteinander verschaltet sind. Bei den verwendeten Brennstoffzellen handelt es sich vorzugsweise um Polymer-Elektrolyt-Membran-(PEM)-Brennstoffzellen. Der Brennstoffzelleneinheit 1 werden Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Luft als Reaktionskomponenten zugeführt. Bei den in der Brennstoffzelleneinheit ablaufenden elektrochemischen Reaktionen entstehen elektrische Energie, Wärme und als Abfallprodukt insbesondere Wasser in der Form von Wasserdampf. Der Luftsauerstoff wird der Brennstoffzelleneinheit 1 über eine Leitung 9 zugeführt. Die Brennstoffzellenabfallprodukte werden über eine Leitung 10 abgeführt. Eine Zuleitung für den Wasserstoff ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die Brennstoffzelleneinheit 1 ist in einem ersten, der Brennstoffzelleneinheit 1 zugeordneten Kühlkreislauf 4, 5 angeordnet, wobei vorzugsweise stromauf der Brennstoffzelleneinheit 1 eine Kühlmittelpumpe 8 zur Förderung von Kühlmittel vorgesehen ist. Außerdem ist in dem ersten Kühlkreislauf 4, 5

stromab der Brennstoffzelleneinheit 1 und vorzugsweise stromauf der Kühlmittelpumpe 8 ein Wärmetauscher 2 vorgesehen.

Der erste Kühlkreislauf 4, 5 ist bevorzugterweise mit einem zweiten Kühlkreislauf 7 gekoppelt, der im folgenden als Hauptkühlkreislauf 7 bezeichnet wird und beispielsweise der Kühlung bzw. Erwärmung eines Fahrzeuginnenraums dient. Zwischen Brennstoffzelleneinheit 1 und Wärmetauscher 2 ist in dem ersten Kühlkreislauf 4, 5 ein Stellglied 6, vorzugsweise ein Dreiwegeventil, angeordnet, über welches der Kühlmittelfluss einerseits über den Wärmetauscher 2 weiterhin in dem zweiten Kühlkreislauf 4, 5 oder direkt in den Hauptkühlkreislauf 7 geführt werden kann.

Der Wärmetauscher 2 steht mit einem Wärmespeicher 3, der als Adsorptionsspeicher ausgeführt ist, in thermischer Verbindung. Der Wärmetauscher 2 ist vorzugsweise mit seiner längsten Seite mit der längsten Seite des Adsorptionsspeichers 3 verbunden. In der Leitung 10, die die Brennstoffzellenabfallprodukte von der Brennstoffzelleneinheit 1 wegführt, ist ein Stellglied 11, vorzugsweise ein Dreiwegeventil, vorgesehen, über welches die Abfallprodukte über die Leitung 12, die als Bypass ausgeführt sein kann, durch den Adsorptionsspeicher 3 geleitet werden können.

Beim Start bzw. Kaltstart des Brennstoffzellensystems fließt das Kühlmittel in dem ersten Kühlkreislauf 4, 5 durch den Wärmetauscher 2. Es wird bevorzugterweise kein Kühlmittel in den Hauptkühlkreislauf 7 geleitet, was in der Figur 1 durch ein entsprechendes Kreuz in der Leitung 7 verdeutlicht werden soll. Es erfolgt also vorzugsweise keine Temperierung durch den Hauptkühlkreislauf 7. Gleichzeitig werden Brennstoffzellenabfallprodukte und somit Wasserdampf über die Leitungen 10 und 12 dem Adsorptionsspeicher 3 zugeführt. Die Abfallproduk-

te werden also durch entsprechende Stellung des Stellglieds 11 von der Leitung 10 in die Leitung 12 geführt, was in der Figur 1 durch ein Kreuz in der Leitung 10 stromab des Stellglieds 11 deutlich gemacht werden sollen.

Mit den Abfallprodukten bzw. der Abluft aus der Brennstoffzelleneinheit 1 wird dem Adsorptionsspeicher Wasserdampf zugeführt. Dieser Wasserdampf wird von dem Adsorptionsspeicher 3 unter Abgabe von Wärmeenergie gebunden, wobei die Wärmeenergie über den Wärmetauscher 2 dem Kühlmittel im ersten Kühlkreislauf 4, 5 und somit der Brennstoffzelleneinheit 1 zugeführt wird. Dies führt zu einer Erleichterung des Kaltstarts. Überschüssige Brennstoffzellenabfallprodukte bzw. -abluft werden vorzugsweise stromab des Adsorptionsspeichers 3 über die Leitung 12 und ein Stellglied 13, vorzugsweise ein geöffnetes Ventil, an die Umgebungsluft abgegeben.

Alternativ bzw. zusätzlich zur Zufuhr von Brennstoffzellenabfallprodukten zum Wärmetauscher 3 kann selbstverständlich ein Verdampfer vorgesehen sein, der Wasserdampf generiert und dem Wärmetauscher 3 zur Verfügung stellt.

Die Figur 2 zeigt eine schematische Darstellung des Brennstoffzellensystems aus Figur 1 bei der Adsorptionsspeicherbeladung. Ist das Brennstoffzellensystem erfolgreich gestartet und wird keine weitere Wärmeenergie vom Adsorptionsspeicher 3 zum Aufheizen des Kühlmittels des ersten Kühlkreislaufs 4, 5 benötigt, so kann es erforderlich sein, den Adsorptionsspeicher 3 wieder mit Wärmeenergie zu beladen. Hierzu wird das nun von der im Betrieb befindlichen Brennstoffzelleneinheit 1 aufgeheizte Kühlmittel über das Stellglied 6 und die Leitung 5 durch den Wärmetauscher 2 geführt. Es wird vorzugsweise kein Kühlmittel in den Hauptkreislauf 7 geleitet, was durch

ein entsprechendes Kreuz in der Leitung 7 gezeigt werden soll. Wegen der thermischen Verbindung von Wärmetauscher 2 und Adsorptionsspeicher 3 führt dies zu einer Erwärmung des Materials des Adsorptionsspeichers 3 und somit zu einer Aufladung des Adsorptionsspeichers mit Wärmeenergie und zu einer Freisetzung des von dem Material gebundenen Wasserdampfes. Der freigesetzte Wasserdampf wird über die Leitung 12 und das Stellglied 13 stromab des Adsorptionsspeichers 3 vorzugsweise an die Umgebungsluft ausgeschieden.

Bevorzugterweise erfolgt bei der Aufladung des Adsorptionsspeichers 3 mit Wärme keine Zufuhr von Brennstoffzellenabfallprodukten über die Leitung 12. Dies ist in der Figur 2 durch ein Kreuz in der Leitung 12 gekennzeichnet.

Nach erfolgreicher Aufladung des Adsorptionsspeichers 3 werden vorzugsweise die Zufuhr von Brennstoffzellenabgasprodukten zum Adsorptionsspeicher 3 und die Abfuhr von Wasserdampf aus dem Adsorptionsspeicher 3 unterbunden, indem die Zufuhr zur Leitung 12 stromauf des Adsorptionsspeichers 3 mittels entsprechender Stellung der Stellglieds 11 und die Abfuhr aus der Leitung 12 stromab des Adsorptionsspeichers 3 durch entsprechende Stellung des Stellglieds 13 unterbunden werden, wenn keine Wärmeenergie zur Freisetzung des von dem Material des Adsorptionsspeicher 3 gebundenen Wasserdampfes benötigt wird bzw. wenn keine in dem Adsorptionsspeicher 3 gespeicherte Wärme zum Aufheizen des Brennstoffzellensystems 1 über das Kühlmittel des ersten Kühlkreislaufes 4, 5 benötigt wird. Dies hat den Vorteil das keine Umgebungsfeuchtigkeit von dem Material des Adsorptionsspeicher 3 angezogen werden kann. Ein Zufrieren bei Umgebungstemperaturen unter dem Gefrierpunkt ist ebenfalls sichergestellt. Die Abfuhr der Brennstoffzellenabgasprodukte kann nun über die Leitung 10 erfolgen. In diesem Betriebszustand, in dem die Aufgabe des Adsorptions-

speichers 3 darin besteht, die gebundene Wärmeenergie zu speichern, wird das von der im Betrieb befindlichen Brennstoffzelleneinheit 1 erwärmte Kühlmittel bevorzugterweise durch entsprechende Stellung des Stellglieds 6 in den Hauptkreislauf 7 geleitet, wobei vorzugsweise das Stellglied 6 derart geschaltet ist, das kein Kühlmittel dem Wärmetauscher 2 über die Leitung 5 zugeführt wird. Mittels des Hauptkreislaufs 7 kann beispielsweise ein Fahrgastinnenraum geheizt werden.

DaimlerChrysler AG

Dr. Fischer

03.11.2003

Patentansprüche

1. Brennstoffzellensystem für den mobilen Einsatz mit einer Brennstoffzelleneinheit (1) zur Erzeugung elektrischer Energie und einem der Brennstoffzelleneinheit (1) zugeordneten Adsorptionsspeicher (3) zur Abgabe von Wärme, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorptionsspeicher (3) in thermischer Wirkverbindung mit einem Wärmetauscher (2) steht, der in einem der Brennstoffzelleneinheit zugeordneten Kühlkreiskreis (4, 5) stromab der Brennstoffzelleneinheit (1) angeordnet ist.
2. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorptionsspeicher (3) über eine Leitung (10, 12) mit der Brennstoffzelleneinheit (1) verbunden ist und dass dem Adsorptionsspeicher (3) über diese Leitung (10, 12) Brennstoffzellenabfallprodukte zuführbar sind.
3. Brennstoffzelleneinheit nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorptionsspeicher (3) ein Zeolith, ein Silicagel und/oder ein Metallhydrid enthält.

4. Verfahren zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,

dass

- beim Starten des Brennstoffzellensystems Kühlmittel eines einer Brennstoffzelleneinheit (1) zugeordneten Kühlkreislaufes (4, 5) über einen Wärmetauscher (2) mittels in einem Adsorptionsspeicher (3) gespeicherter Wärme erhitzt wird, wobei dem Adsorptionsspeicher (3) gleichzeitig Brennstoffzellenabgasprodukte zugeführt werden und
- im normalen Betrieb dem Adsorptionsspeicher (3) über den Wärmetauscher (2) Wärme zugeführt wird.

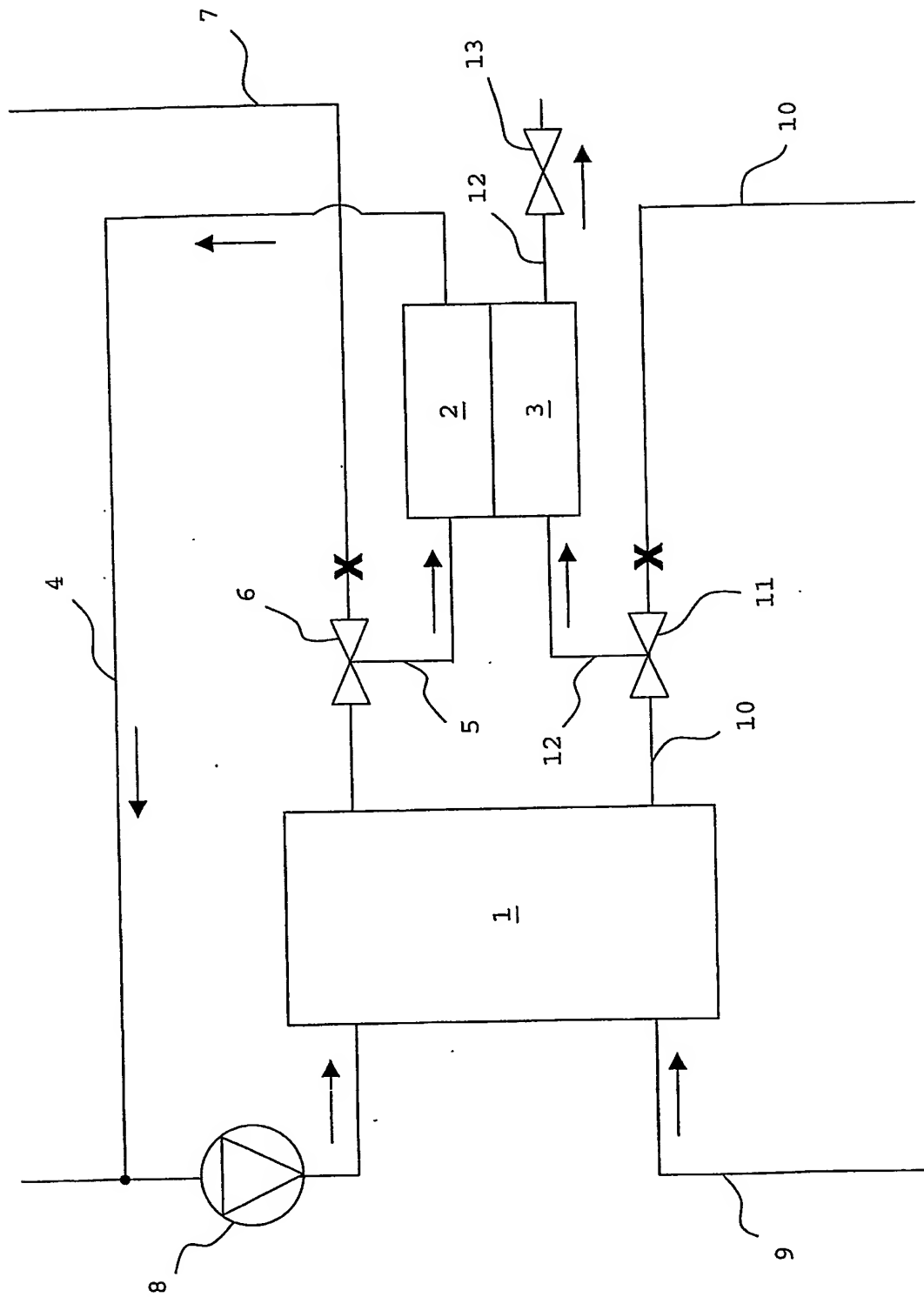


Fig. 1

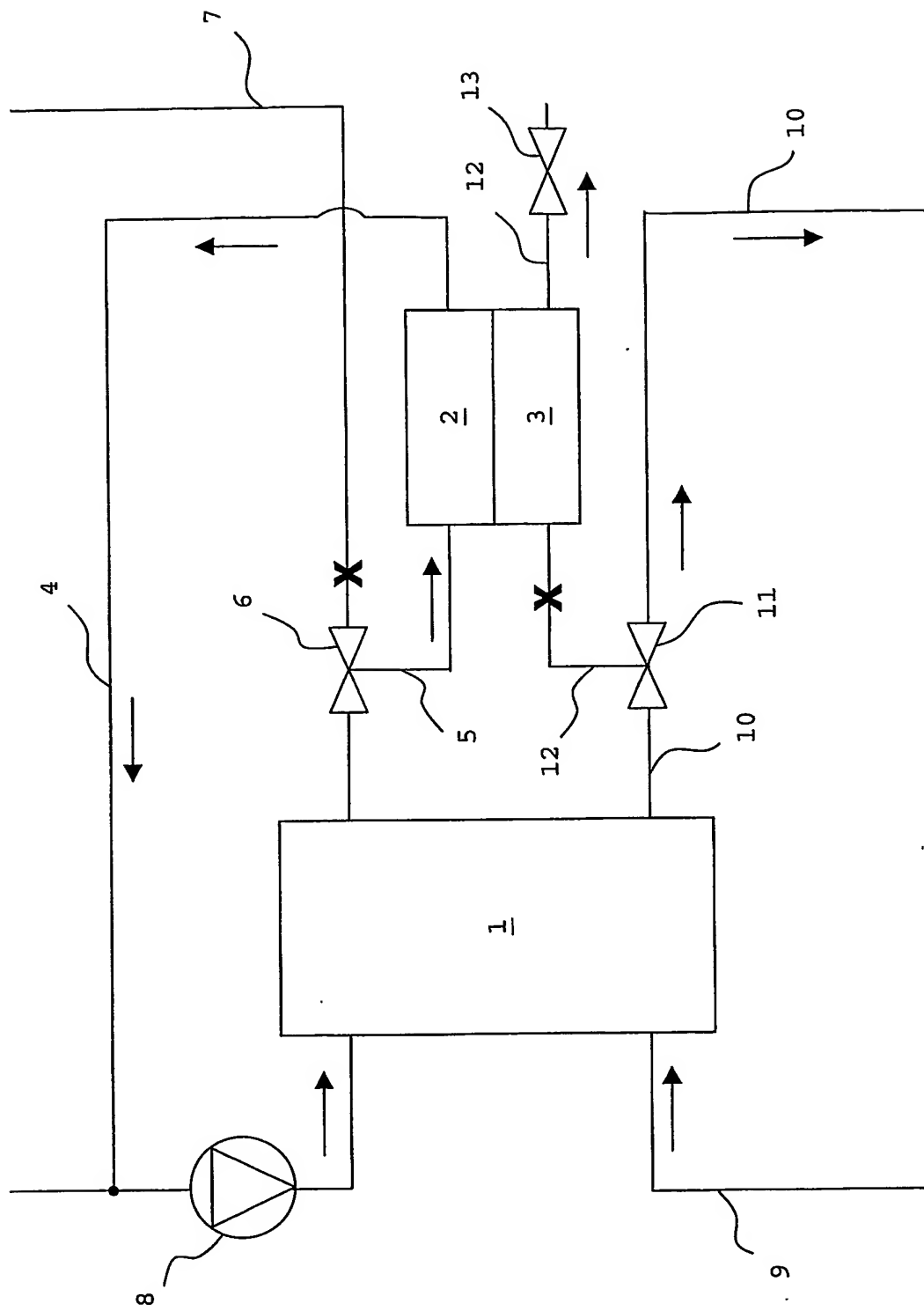


Fig. 2

DaimlerChrysler AG

Dr. Fischer

03.11.2003

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem für den mobilen Einsatz mit einer Brennstoffzelleneinheit (1) zur Erzeugung elektrischer Energie und einem der Brennstoffzelleneinheit (1) zugeordneten Adsorptionsspeicher (3) zur Abgabe von Wärme, wobei der Adsorptionsspeicher (3) in thermischer Wirkverbindung mit einem Wärmetauscher (2) steht, der in einem der Brennstoffzelleneinheit zugeordneten Kühlkreiskreis (4, 5) stromab der Brennstoffzelleneinheit (1) angeordnet ist. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Betreiben eines derartigen Brennstoffzellensystems insbesondere beim Kaltstart.

(Fig. 1)

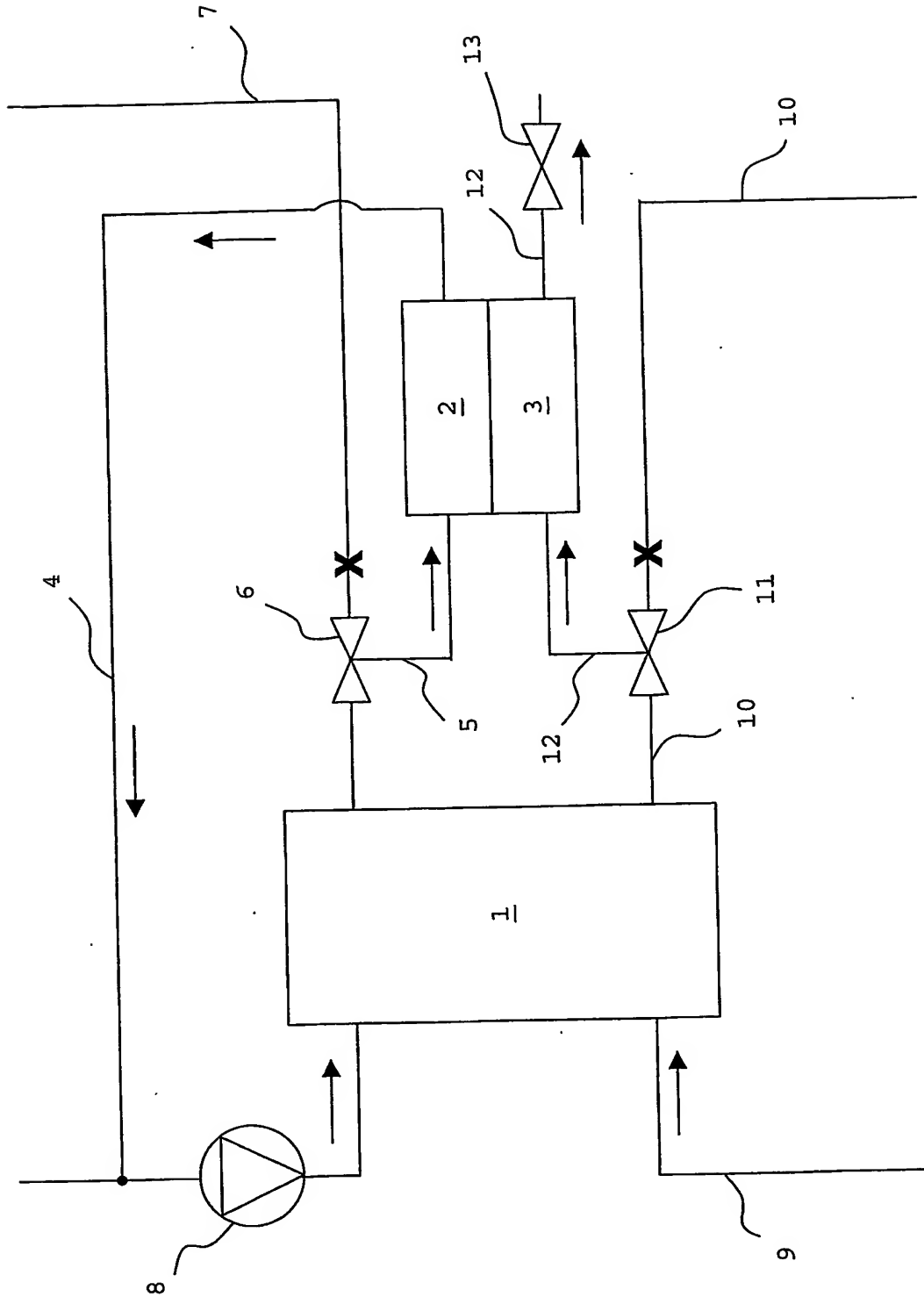


Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.